Kristallstruktur u. Molekülkonfiguration des Methylcyanoforms

---

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

BAYER. JULIUS - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT ZU WÜRZBURG

zur

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

vorgelegt am 9. II. 37 von

Anton Brand

aus Würzburg.

1938

Druck von Gebrüder Memminger Würzburg

Berichterstatter:
Professor Dr. G. Wagner.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543526_0088

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Gustav W a g n e r in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. W a g n e r für die tatkräftige Unterstützung und die vielen Anregungen während meiner Arbeit, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dem Institutsvorstand, Herrn Geh.Reg.Rat Professor Dr. O. D i m r o t h spreche ich für stets bewiesenes Wohlwollen sowie für das meiner Arbeit erwiesene Interesse gleichfalls meinen herzlichsten Dank aus.

Die Hochspannungsanlage wurde der physikalisch-chemischen Abteilung des Instituts von der deutschen Forschungsgemeinschaft überlassen, ein Teil der Aufnahmekameras von der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg, wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung . . . . . .
B. Experimenteller Teil . . . . . .
I. Darstellung und Reinigung des zu untersuchenden Stoffes . . . . . .
II. Vermessung . . . . . .
1) Kristallographische und physikalische Eigenschaften . . . . . .
a) Goniometervermessung . . . . . .
b) Ätzfiguren . . . . . .
c) Dichtebestimmung . . . . . .
d) Piezoelektrische Messung . . . . . .
α) Apparatur . . . . . .
β) Ergebnis . . . . . .
2) Röntgenographische Vermessung . . . . . .
a) Laue-Symmetrie . . . . . .
b) Identitätsperioden . . . . . .
c) Weissenbergaufnahmen . . . . . .
d) Vermessung der Koordinaten und der Intensitäten der Weissenberg-Aufnahmen; Beschreibung des dazu gebauten Photometers mit Meßtisch . . . . . .
III. Auswertung der Messungen . . . . . .
1) Kristallsystem und Kristallklasse . . . . . .
2) Molekülzahl in der Elementarzelle . . . . . .
3) Bestimmung der Raumgruppe . . . . . .
4) Diskussion der Lokalisierungsmöglichkeiten in der Raumgruppe C^2_{6h} . . . . . .
5) Strukturvorschlag . . . . . .
6) Parameterbestimmung und Überprüfung der vorgeschlagenen Struktur durch Intensitätsberechnung
C. Zusammenfassung . . . . . .

A. Einleitung.

Die Verbindung Methylcyanoform soll röntgenographisch untersucht werden, weil hier ein Molekül einfachster Art vorliegt, das an einem zentralen C-Atom vier Substituenten gleicher und relativ hoher Symmetrie trägt. Der CH_3-Gruppe wird man unbedenklich die Symmetrie C_3 oder C_{3v} zusprechen, und bei der CN-Gruppe erscheint es zum mindesten durchaus plausibel, daß sie die Eigensymmetrie C_3 besitzen kann. Sichere Kenntnisse darüber, wie weit eine solche Zuordnung von Valenzen zwischen zwei Atomen zu Symmetrieforderungen zulässig ist, fehlen allerdings noch. Jedoch ist für eine Reihe von Komplexverbindungen des Bautypus $K_2Zn(CN)_4$ [1]) festgestellt worden, daß C- und N-Atome der (CN)-Gruppen auf dreizähligen Achsen liegen, und es konnte erhofft werden, daß die Durchführung der Strukturuntersuchung auch auf die Frage, wie weit diese Symmetrie in einem organischen Kristall erhalten bleiben kann, eine Antwort erteilen würde. Das Methylcyanoform verdient noch unter einem anderen Gesichtspunkte einiges Interesse. Man kann die CH_3-Gruppe einerseits durch das elektronegative Br ersetzen [2]) andererseits durch Na^+ oder Ag^+ [3]) in den entsprechenden Verbindungen von ausgesprochenem Salzcharakter. Wenn es gelingen würde, die Strukturuntersuchung genügend weit zu treiben, konnte eine Klärung der Frage erwartet werden, ob und wie der in seinem Bau einfache Rest $C-(CN)_3$ auf solche weitgehende Änderungen der Symmetrie- und der Ladungsbedingungen reagiert.

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Reinigung des Methylcyanoform und Züchtung von Einkristallen.

Das Methylcyanoform wird zum ersten Mal bei A. Hantzsch und G. Osswald [4]) beschrieben. Sie stellten es dar aus dem Silbersalz des Cyanoforms, das sie nach H. Schmidtmann [5])

---

[1]) R. G. Dickinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **44** 774 1929.

[2]) Die Untersuchung dieser Verbindung ist durch W. Fensch durchgeführt worden; Dissertation Würzburg 1937.

[3]) Die Untersuchung dieser Stoffe ist begonnen worden.

[4]) B. **32** I 641 1899.

[5]) B. **29** 1171 1896.

aus dem Dinatrimusalz des Malodinitrils gewannen. Hantzsch und Osswald geben dem Methylcyanoform die Struktur $H_3C\text{-}C\text{-}(CN)_3$, schreiben dagegen die stark sauren Eigenschaften des Cyanoforms der Umlagerung einer CN-Gruppe in die Isoform zu und schreiben auch die Salze in dieser Form als $(NC)_2\text{—}C = C\text{ — }N\text{-Me}$. Wir hielten uns zur Darstellung des Malonitrils im wesentlichen an die in Organic Syntheses[6]) gegebene Anleitung sowie an eine von E. Ott[7]) ausgearbeitete Vorschrift. Der Weg führt über folgende Stufen:

$$ClCH_2\text{-}COONa \xrightarrow{NaCN} NC\text{-}CH_2\text{-}COONa \xrightarrow{CH_3OH} NC\text{-}CH_2COOCH_3 \xrightarrow{NH_3} NC\text{-}CH_2\text{-}CONH_2 \xrightarrow{PCl_5} NC\text{-}CH_2\text{-}CN.$$

Zur Darstellung des Methylcyanoforms aus dem Malodinitril verfuhren wir im wesentlichen wie bei Hantzsch und Osswald[8]) angegeben, und zwar nach folgendem Schema:

$$NC\text{-}CH_2CN \xrightarrow{C_2H_5ONa} Na_2\text{-}C\text{-}(CN)_2 \xrightarrow{BrCN} (NC)_3\text{-}C\text{-}Na \xrightarrow{Ag^+} (NC)_3\text{-}C\text{-}Ag \xrightarrow{CH_3J} (NC)_3\text{-}C\text{-}CH_3.$$

Wir reinigten das Methylcyanoform durch Sublimation bei 70—80 Grad, und erhielten so schneeweiße Nadeln. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich Äther als geeignetstes Lösungsmittel; beim langsamen Verdunstenlassen im Thermostaten bei 25 Grad erhielten wir gut ausgebildete hexagonale Prismen von etwa ½ mm Durchmesser und bis zu 10 mm Länge, die rasch vermessen werden mußten, da sie wegen des hohen Dampfdrucks der Substanz sehr rasch korrodierten.

II. Vermessung.

1) Kristallographische und physikalische Eigenschaften.

Unmittelbar nach der Kristallisation zeigen die Kriställchen so gut ausgebildete und reflektierende Flächen, daß die goniometrische Vermessung der Zone der Nadelachse sich durchführen ließ. Die Vermessung lieferte folgende Daten:

---

[6]) Collective Volume I 249 1932.
[7]) Freundliche Privatmitteilung.
[8]) B. **32** I 641 1899.

Tabelle I. Goniometrische Vermessung des Methylcyanoforms.

Gonimeterablesung:				Winkeldifferenz:			
42	Grad	56	Minuten				
102	„	52	„	59	Grad	56	Minuten
162	„	53	„	60	„	1	„
222	„	55	„	60	„	2	„
283	„	8	„	60	„	13	„
342	„	59	„	59	„	51	„
43	„	1	„	60	„	2	„

An den Enden der Kristallnadeln waren nur die Basisflächen einigermaßen gut ausgebildet. Andere Endflächen ließen sich nicht vermessen, sodaß das kristallographische Achsenverhältnis nicht bestimmt werden konnte. Aus den Winkelwerten der Tabelle I und der gleichmäßigen Ausbildung der 6 Prismenflächen ergibt sich daß die Kristalle sehr wahrscheinlich hexagonal sind; im Einklang hiermit steht die Feststellung der optischen Einachsigkeit.

Normale Ätzfiguren ließen sich wegen der außerordentlich starken Löslichkeit des Methylcyanoform nicht ausführen, wohl aber konnten wir durch Verdampfung Korrossionsfiguren erzeugen, die aus dem Mikrophotogramm Abbildung I ersichtlich sind.

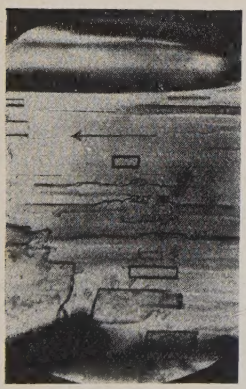


Abbildung I.
Korrossionsfiguren an Methylcyanoformkristallen.
Der Pfeil deutet die Richtung der hexagonalen Achse an.

Die Dichte wurde nach der Retgers'schen Schwebemethode [9]) in Rohrbach'scher Lösung zu 1,153 bestimmt.

[9]) J. W. Retgers, Ztschr. f. phys. Chemie **3** 289 1899.

Piezoelektrische Messung:

Zur Untersuchung der für die Kristallklassenbestimmung wichtigen Eigenschaft der Piezoelektrizität wurde eine von A. Hettich [10]) angegebene, nach der Methode von E. Giebe und A. Scheibe [11]) arbeitende Apparatur gebaut, deren Schaltschema und Prüfung im Folgenden wiedergegeben ist.

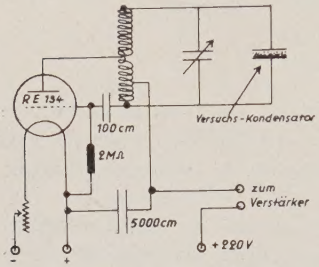


Abbildung II.

Schaltschema des zur Prüfung auf Piezoelektrizität verwendeten Senders.

Mit Hilfe eines Röhrensenders werden elektrische Schwingungen erzeugt. In dem Schwingungskreis liegt ein Drehkondensator und parallel dazu ein zweiter Kondensator zwischen dessen Platten sich die zu untersuchende Substanz in Form von möglichst großen Kriställchen in verschiedener Orientierung befindet. Da die Kriställchen von verschiedener Größe sind und dem elektrischen Felde die verschiedensten Richtungen darbieten, wird sehr wahrscheinlich eine bestimmte Anzahl darunter sein, deren mechanische Schwingungsfrequenz innerhalb des vom Sender überstrichenen Frequenzbandes liegt. Stimmt nun die Frequenz der mechanischen Schwingung eines Kriställchens mit der Sendefrequenz nahezu überein, so wird der Kristall zu mechanischen Schwingungen angeregt (umgekehrter Piezoeffekt). Der mechanisch schwingende Kristall erzeugt seinerseits elektrische Schwingungen von gleicher Frequenz (Piezoeffekt), die mit den Senderschwingungen interferieren und im Empfänger nach entsprechender Verstärkung in günstigen Fällen einen anhaltenden Interferenzton erzeugen. Da man aber bei der Untersuchung den Drehkondensator des Senders langsam durchdreht und somit die Senderfrequenz kontinuierlich ändert, werden verschiedene Kriställchen der Reihe nach zum Ansprechen gebracht, und als Gesamteffekt hört man im Telephon ein Rollen, ähnlich als wenn man Erbsen auf eine Trommel schüttet. Jedes Niederfallen einer Erbse entspricht der piezoelektrischen Schwingungserregung eines einzelnen Kriställchens.

---

[10]) Ztschr. f. Physik **65** 506 1930.
[11]) Ztschr. f. Physik **33** 760 1925.

Der besondere Vorteil der von A. Hettich angegebenen Schaltanordnung besteht darin, daß die Oszillatorröhre zugleich als Detektorröhre in Audionschaltung verwendet wird und damit eine eigene Detektorröhre überflüssig wird. Außer dieser Vereinfachung ist dieser Anordnung auch eine hohe Empfindlichkeit eigen. Wie schon A. Hettich erwähnt, ist das Resultat je nach der Wahl der Röhre sehr verschieden. Da die für diesen Zweck von A. Hettich sehr geeignet befundene Telefunkenröhre R E 154 leider nicht mehr zu haben ist, verwendeten wir eine R E 134. Als Verstärker benutzten wir eine Löwe-Dreifach-Niederfrequenzverstärker-Röhre. Um jede Störungsmöglichkeit von außen zu vermeiden wurden als Spannungsquellen nur Akkumulatoren benutzt und die ganze Apparatur samt Versuchskondensator durch einen Messingdrahtkäfig abgeschirmt.

Die Prüfung der Apparatur auf ihre Empfindlichkeit wurde mit den von A. Hettich und H. Steinmetz[12]) angegebenen Standartsubstanzen: Menthol, Anthranilsäure und m-Nitroanilin vorgenommen.

Beim Methylcyanoform konnten wir keinen piezoelektrischen Effekt nachweisen.

2) Röntgenographische Vermessung.

Als Röhre wurde eine Elektronenröhre nach H. Ott[13]) mit Strichfokuskathode benutzt. Die Hochspannung stammte aus einer Transverter-Apparatur von Koch & Sterzel. Wegen des hohen Dampfdruckes mußten alle Kristalle eingeschlossen weden, wozu wir anfänglich eine Zellophanhülle, späterhin aber weite, äußerst dünnwandige Kapillaren aus Lithiumglas benutzten. Die Justie-

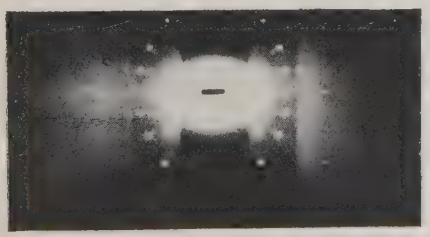


Abbildung III.
Drehkristallaufnahme vom Methylcyanoform.

[12]) Zlschr. f. Physik **76** 688 1932.
[13]) Phys. Ztschr. **27** 598 1926.

rung erfolgte auf dem Reflexionsgoniometer dessen Goniometerkopf unter genauer Beibehaltung der Zentrierungsachse in die Kameras und das Weissenberg-Goniometer eingesetzt werden konnte. Die Genauigkeit der so möglichen Zentrierung auch bei kleinen Kristallen zeigt Abbildung III am Beispiel einer Drehkristallaufnahme.

Zur Ermittlung der Kristallklasse diente eine Laue-Aufnahme senkrecht zur hexagonalen Basis die in Abbildung IV wiedergegeben ist.

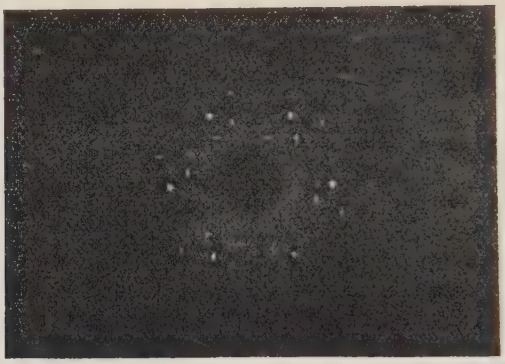


Abbildung IV.
Laue-Aufnahme vom Methylcyanoform.

Zur Feststellung der Elementarzelle wurden Drehkristallaufnahmen gemacht (vergl. Abb. III), mit der Nadelachse und verschiedenen Richtungen senkrecht dazu als Drehachsen. Die Vermessung dieser Aufnahmen findet sich in den folgenden Tabellen II, III und IV. Zur Vermessung diente der weiter unten beschriebene Meßtisch.

Tabelle II. Drehdiagramm um [001]

Cu-K α-Strahlung, λ = 1,539 Å . Kameraradius r = 28,65 mm.

n	e_n	$\tan\mu = \frac{e_n}{r}$	μ	$\sin\mu$	$J = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$
1	4,5	0,1573	8° 56′	0,1553	9,904
2	9,4	0,3287	18° 12′	0,3123	9,860
3	15,1	0,5280	27° 50′	0,4669	9,891
4	22,7	0,7937	38° 26′	0,6216	9,904
5	35,35	1,2360	51° 2′	0,7774	9,900
				J_{Mittel} =	9,89$_2$

Tabelle III. Drehdiagramm um [100]

Cu-K α-Strahlung, λ = 1,539 Å . Kameraradius r = 28,65 mm.

n	e_n	$\tan\mu = \frac{e_n}{r}$	μ	$\sin\mu$	$J = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$
1	4,35	0,1516	8° 37′	0,1498	10,27
2 β	7,5	0,2613	14° 39′	0,2529	11,00
2 α	9,2	0,3206	17° 47′	0,3054	10,09
3 β	11,6	0,4042	22° 0′	0,3746	11,18
3 α	14,8	0,5157	27° 17′	0,4584	10,05
				J_{Mittel} =	10,52

Tabelle IV. Drehdiagramm um [110]

Cu-K α-Strahlung, λ = 1,539 Å . Kameraradius r = 16,26 mm.

n	e_n	$\tan\mu = \frac{e_n}{r}$	μ	$\sin\mu$	$J = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}$
1	1,4	0,8430	4° 49′	0,0840	18,34
2	2,8	0,1691	9° 36′	0,1668	18,46
3	4,4	0,2689	15° 3′	0,2597	17,79
4	6,1	0,3765	20° 38′	0,3524	17,48
				J_{Mittel} =	18,02

Um einen Überblick über eine möglichst große Zahl von reflektierenden Netzebenen und eventuellen Auslöschungen zu bekommen, wurden Äquatoraufnahmen mit dem Weissenberg-Goniometer um [0001], [10$\bar{1}$0] und [1120] ausgeführt, deren Auswertung aus folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle V. Weissenberg-Aufnahme um [0001], Äquator.
Cu-K α-Strahlung, $\lambda = 1{,}539$ Å.

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{\text{gemess.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{gem.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l
schw.	4,9	53,2	43,9	0,4808	0,4769	$\bar{9}30$
schw.	10,5	39,0	32,2	0,2840	0,2800	$\bar{7}30$
st.	11,0	32,8	27,1	0,2075	0,2044	$\bar{6}30$
schw.	9,0	27,1	22,4	0,1452	0,1438	$\bar{5}30$
schw.	3,7	22,3	18,4	0,0996	0,0984	$\bar{4}30$
s. schw.	6,3	68,2	56,2	0,6905	0,6888	$\bar{1}010$
schw.	18,9	40,0	33,0	0,2966	0,2952	$\bar{7}20$
schw.	22,2	27,1	22,4	0,1452	0,1438	$\bar{5}20$
schw.	20,5	21,2	17,5	0,0904	0,0908	$\bar{4}20$
s. st.	13,7	16,5	13,6	0,0553	0,0530	$\bar{3}20$
s. schw.	25,6	42,1	34,7	0,3241	0,3255	$\bar{7}10$
s. schw.	30,5	35,0	28,9	0,2336	0,2346	$\bar{6}10$
st.	33,5	28,8	23,8	0,1628	0,1590	$\bar{5}10$
st.	35,9	22,5	18,6	0,1017	0,0984	$\bar{4}10$
schw.	35,5	16,2	13,4	0,0537	0,0530	$\bar{3}10$
s. st.	29,2	10,6	8,8	0,0232	0,0227	$\bar{2}10$
s. st.	3,3	6,0	5,0	0,0075	0,0076	$\bar{1}10$
schw.	36,2	38,5	31,8	0,2777	0,2725	600
schw.	42,1	31,5	26,0	0,1922	0,1892	500
s. schw.	47,9	25,0	20,6	0,1238	0,1211	400
st.	52,9	18,8	15,5	0,0714	0,0681	300
s. st.	58,1	12,4	10,2	0,0314	0,0303	200
schw.	63,0	6,1	5,0	0,0076	0,0076	100
s. schw.	25,5	58,5	48,3	0,5575	0,5526	810
s. schw.	33,2	50,2	41,3	0,4356	0,4315	710
s. schw.	40,9	42,4	35,0	0,3290	0,3255	610
schw.	47,9	35,5	29,3	0,2395	0,2346	510
st.	55,5	28,9	23,8	0,1628	0,1590	410
schw.	63,7	22,3	18,4	0,0996	0,0984	310

Abkürzungen für die geschätzten Intensitäten:
s. schw. = sehr schwach, schw. = schwach, st. = stark, s. st. = sehr stark.

Intensität	η	ξ	ϑ_{gem}	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
s. st.	74,0	16,5	13,6	0,0553	0,0529	210
s. st.	89,5	10,7	8,8	0,0234	0,0227	110
schw.	123,5	5,7	4,7	0,0067	0,0076	010
s. schw.	51,0	40,0	33,0	0,2966	0,2952	520
st.	59,5	33,5	27,6	0,2146	0,2119	420
schw.	69,0	27,1	22,4	0,1452	0,1438	320
schw.	80,2	21,5	17,7	0,0924	0,0908	220
schw.	95,7	16,2	13,4	0,0537	0,0530	120
s. st.	118,2	12,2	10,0	0,0302	0,0303	020
s. st.	149,1	10,5	8,7	0,0229	0,0227	$\bar{1}20$
s. st.	177,8	12,1	10,0	0,0302	0,0303	$\bar{2}20$
s. schw.	44,0	61,8	51,0	0,6040	0,5980	730
s. schw.	52,1	46,0	38,0	0,3790	0,3709	530
st.	71,4	32,9	27,2	0,2089	0,2044	330
schw.	82,7	27,0	22,3	0,1440	0,1438	230
st.	96,0	22,2	18,3	0,0986	0,0984	130
st.	113,0	18,5	15,3	0,0696	0,0681	030
s. st.	133,9	16,1	13,3	0,0529	0,0529	$\bar{1}30$
schw.	155,8	16,1	13,3	0,0529	0,0529	$\bar{2}30$
st.	172,8	18,3	15,1	0,0679	0,0679	$\bar{3}30$
schw.	61,0	45,3	37,4	0,3689	0,3633	440
schw.	70,8	39,0	32,2	0,2840	0,2801	340
st.	93,5	28,9	23,8	0,1628	0,1590	140
schw.	108,0	24,5	20,2	0,1192	0,1192	040
schw.	123,5	22,2	18,3	0,0986	0,0984	$\bar{1}40$
schw.	140,5	21,2	17,5	0,0904	0,0908	$\bar{2}40$
st.	155,8	22,2	18,3	0,0986	0,0984	$\bar{3}40$
schw.	167,5	24,9	20,6	0,1238	0,1211	$\bar{4}40$
st.	175,0	28,8	23,8	0,1628	0,1590	$\bar{5}40$
st.	179,2	33,4	27,6	0,2119	0,2146	$\bar{6}40$
st.	180,5	45,2	37,3	0,3672	0,3633	$\bar{8}40$
s. schw.	38,0	68,5	56,5	0,6954	0,6888	650
s. schw.	49,0	60,0	49,5	0,5782	0,5677	550

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
s. schw.	79,2	40,1	33,1	0,2982	0,2952	250
schw.	102,3	31,5	26,0	0,1922	0,1892	050
st.	115,5	28,7	23,7	0,1616	0,1590	$\bar{1}50$
schw.	129,1	27,1	22,4	0,1452	0,1438	$\bar{2}50$
schw.	142,1	27,1	22,4	0,1452	0,1438	$\bar{3}50$
st.	153,5	28,5	23,5	0,1590	0,1590	$\bar{4}50$
schw.	162,1	31,4	25,9	0,1908	0,1892	$\bar{5}50$
schw.	167,5	35,2	29,0	0,2350	0,2346	$\bar{6}50$
s. schw.	170,5	40,2	33,2	0,2998	0,2952	$\bar{7}50$
s. schw.	171,5	45,8	37,8	0,3757	0,3709	$\bar{8}50$
s. schw.	158,2	68,7	56,6	0,6970	0,6888	$\bar{1}\bar{1}50$
schw.	65,2	53,5	44,1	0,4843	0,4769	360
s. schw.	85,5	42,4	35,0	0,3290	0,3255	160
schw.	96,5	38,3	31,6	0,2746	0,2725	060
schw.	107,9	35,2	29,1	0,2365	0,2346	$\bar{1}60$
st.	120,0	33,4	27,6	0,2146	0,2119	$\bar{2}60$
st.	131,1	32,8	27,1	0,2075	0,2044	$\bar{3}60$
schw.	156,1	38,5	31,8	0,2777	0,2725	$\bar{6}60$
s. schw.	90,1	45,9	37,9	0,3773	0,3720	070
s. schw.	101,1	42,0	34,6	0,3224	0,3255	$\bar{1}70$
s. schw.	111,0	40,1	33,1	0,2982	0,2952	$\bar{2}70$
schw.	130,5	38,9	32,1	0,2824	0,2801	$\bar{4}70$
schw.	139,0	40,1	33,1	0,2982	0,2952	$\bar{5}70$
s. schw.	145,4	42,2	34,8	0,3257	0,3255	$\bar{6}70$
schw.	93,5	50,2	41,5	0,4391	0,4315	$\bar{1}80$
s. schw.	112,5	45,9	37,9	0,3773	0,3709	$\bar{3}80$
schw.	121,0	45,2	37,3	0,3672	0,3633	$\bar{4}80$
s. schw.	66,2	68,5	56,5	0,6954	0,6888	190
schw.	125,0	53,5	44,2	0,4860	0,4769	$\bar{6}90$
s. schw.	94,1	62,0	51,1	0,6057	0,5980	$\bar{3}100$
s. schw.	109,3	59,9	49,4	0,5765	0,5677	$\bar{5}100$
s. schw.	53,0	72,1	59,5	0,7424	0,7342	380

Tabelle VI. Weissenberg-Aufnahme um [10$\bar{1}$0], Äquator.
Cu-Kα-Strahlung, $\lambda = 1{,}539$ Å.

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
s. st.	18,9	10,1	8,3	0,0242	0,0208	002
s. st.	9,6	21,2	17,5	0,0904	0,0966	004
s. st.	0,0	33,0	27,2	0,2089	0,2174	006
st.	169,0	46,0	38,0	0,3790	0,3865	008
st.	156,4	61,1	50,4	0,5937	0,6039	0010
s. schw.	3,2	39,8	32,8	0,2934	0,3035	017
s. schw.	10,2	33,4	27,6	0,2146	0,2250	016
schw.	24,6	22,1	18,2	0,0976	0,1042	014
s. st.	34,0	17,0	14,0	0,0585	0,0619	013
s. st.	46,8	11,9	9,8	0,0290	0,0317	012
schw.	69,4	7,9	6,5	0,0128	0,0136	011
s. schw.	112,8	5,8	4,8	0,0070	0,0076	010
schw.	152,3	7,7	6,4	0,0124	0,0136	01$\bar{1}$
s. st.	167,9	11,9	9,8	0,0290	0,0317	01$\bar{2}$
s. st.	172,5	17,1	14,1	0,0593	0,0619	01$\bar{3}$
schw.	173,0	22,1	18,2	0,0976	0,1042	01$\bar{4}$
s. schw.	168,5	33,7	27,8	0,2175	0,2250	01$\bar{6}$
s. schw.	164,9	40,0	33,0	0,2966	0,3035	01$\bar{7}$
s. schw.	11,0	41,5	34,2	0,3159	0,3262	027
s. schw.	26,8	29,9	24,7	0,1746	0,1812	025
s. st.	47,9	20,0	16,5	0,0807	0,0846	023
s. st.	62,6	15,7	13,0	0,0506	0,0544	022
schw.	82,9	12,9	10,6	0,0338	0,0363	021
st.	107,6	11,8	9,7	0,0284	0,0303	020
schw.	130,7	12,9	10,6	0,0338	0,0363	02$\bar{1}$
s. st.	145,7	15,9	13,1	0,0514	0,0544	02$\bar{2}$
s. st.	153,8	20,1	16,6	0,0816	0,0846	02$\bar{3}$
s. schw.	158,0	30,5	25,2	0,1813	0,1812	02$\bar{5}$
s. schw.	155,0	41,5	34,2	0,3159	0,3262	02$\bar{7}$
schw.	0,0	57,1	47,1	0,5366	0,5573	039

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
st.	34,0	33,2	27,4	0,2118	0,2191	035
s. schw.	44,0	28,4	23,4	0,1577	0,1648	034
st.	69,5	21,0	17,3	0,0865	0,0923	032
s. st.	85,6	18,7	15,4	0,0705	0,0742	031
st.	102,5	18,0	14,9	0,0661	0,0681	030
s. st.	118,1	18,7	15,4	0,0705	0,0742	$03\bar{1}$
st.	130,5	21,1	17,4	0,0894	0,0923	$03\bar{2}$
st.	145,6	33,3	27,5	0,2132	0,2191	$03\bar{5}$
schw.	138,9	57,8	47,7	0,5471	0,5573	$03\bar{9}$
s. schw.	38,2	37,2	30,7	0,2607	0,2721	045
schw.	48,2	33,1	27,3	0,2104	0,2177	044
s. schw.	84,2	25,1	20,7	0,1249	0,1271	041
schw.	97,3	24,2	20,0	0,1170	0,1211	040
s. schw.	109,3	25,1	20,7	0,1249	0,1271	$04\bar{1}$
schw.	131,3	33,3	27,5	0,2132	0,2177	$04\bar{4}$
s. schw.	49,9	38,7	31,9	0,2792	0,2858	054
schw.	70,5	33,0	27,2	0,2089	0,2134	052
s. schw.	81,5	31,4	25,9	0,1908	0,1953	051
st.	91,7	30,9	25,5	0,1853	0,1892	050
s. schw.	101,4	31,4	25,9	0,1908	0,1953	$05\bar{1}$
st.	109,6	33,0	27,2	0,2089	0,2134	$05\bar{2}$
s. schw.	120,6	39,0	32,2	0,2840	0,2858	$05\bar{4}$
s. schw.	124,0	43,0	35,5	0,3372	0,3401	$05\bar{5}$
schw.	22,7	58,5	48,3	0,5575	0,5684	067
schw.	40,3	48,8	40,3	0,4183	0,4235	065
s. schw.	49,5	44,8	37,0	0,3622	0,3691	064
schw.	68,0	39,8	32,8	0,2934	0,2967	062
schw.	77,5	38,2	31,5	0,2730	0,2785	061
schw.	86,0	37,9	31,3	0,2699	0,2725	060
schw.	94,0	38,2	31,5	0,2730	0,2785	$06\bar{1}$
schw.	100,9	39,6	32,7	0,2919	0,2967	$06\bar{2}$
schw.	110,8	44,9	37,0	0,3622	0,3691	$06\bar{4}$

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
schw.	113,5	48,9	40,3	0,4183	0,4235	$06\bar{5}$
schw.	114,8	58,8	48,5	0,5609	0,5684	$06\bar{7}$
s. schw.	47,2	51,6	42,6	0,4582	0,4675	074
s. schw.	64,3	47,0	38,8	0,3926	0,3951	072
s. schw.	72,5	45,4	37,5	0,3706	0,3769	071
s. schw.	80,0	45,0	37,1	0,3639	0,3709	070
s. schw.	87,1	45,5	37,5	0,3706	0,3769	$07\bar{1}$
s. schw.	101,5	52,0	42,9	0,4634	0,4675	$07\bar{4}$
schw.	43,8	59,7	49,3	0,5748	0,5810	084

Tabelle VII. Weissenberg-Aufnahme um [11$\bar{2}$0], Äquator.
Cu-Kα-Strahlung, $\lambda = 1{,}539$ Å.

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
st.	0,0	59,4	49,0	0,5696	0,5737	$\bar{5}\bar{5}1$
schw.	6,4	59,1	48,8	0,5661	0,5677	550
st.	12,0	59,5	49,1	0,5713	0,5737	551
schw.	16,8	60,8	50,2	0,5903	0,5921	552
schw.	20,5	63,0	52,0	0,6210	0,6222	553
schw.	2,5	46,3	38,2	0,3824	0,3877	$\bar{4}\bar{4}2$
st.	10,5	45,2	37,3	0,3672	0,3692	$\bar{4}\bar{4}1$
st.	18,4	45,0	37,1	0,3639	0,3633	440
st.	25,2	45,4	37,5	0,3706	0,3692	441
schw.	31,4	46,6	38,6	0,3892	0,3877	442
schw.	36,1	48,9	40,3	0,4183	0,4177	443
schw.	39,8	51,8	42,7	0,4599	0,4600	444
st.	42,1	55,3	45,6	0,5105	0,5143	445
s. schw.	43,0	60,0	49,5	0,5782	0,5808	446
schw.	42,9	65,5	54,0	0,6545	0,6591	447
schw.	41,1	72,2	59,6	0,7439	0,7498	448
schw.	18,5	33,0	27,2	0,2089	0,2104	$\bar{3}\bar{3}1$
s. st.	28,5	32,9	27,1	0,2075	0,2044	330
schw.	37,9	33,1	27,3	0,2104	0,2104	331
s. st.	56,1	40,5	33,4	0,3030	0,3010	334
schw.	60,5	49,0	40,4	0,4201	0,4218	336
schw.	50,9	76,9	63,5	0,8009	0,8083	3310
st.	8,2	23,8	19,6	0,1125	0,1150	$\bar{2}\bar{2}2$
s. st.	22,6	22,0	18,2	0,0976	0,0969	$\bar{2}\bar{2}1$
st.	37,5	21,2	17,5	0,0904	0,0908	220
s. st.	51,2	22,1	18,2	0,0976	0,0969	221
st.	62,5	24,0	19,8	0,1146	0,1150	222
s. st.	70,1	27,1	22,4	0,1452	0,1452	223
st.	77,9	35,7	29,5	0,2425	0,2418	225
schw.	77,5	46,4	38,3	0,3841	0,3868	227

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
s. st.	18,1	11,9	9,8	0,0290	0,0287	$\bar{1}\bar{1}1$
s. st.	46,4	10,5	8,7	0,0229	0,0227	110
s. st.	72,5	11,9	9,8	0,0290	0,0287	111
s. st.	88,1	15,0	12,4	0,0461	0,0469	112
s. schw.	96,0	19,2	15,8	0,0741	0,0771	113
schw.	98,9	24,2	20,0	0,1170	0,1193	114
s. schw.	99,0	29,6	24,4	0,1707	0,1737	115
schw.	97,5	35,1	29,0	0,2350	0,2401	116
st.	95,0	41,4	34,2	0,3159	0,3186	117
schw.	91,5	47,8	39,4	0,4029	0,4092	118
st.	86,9	54,9	45,3	0,5052	0,5119	119
s. schw.	81,7	62,9	51,9	0,6193	0,6266	1110
s. st.	135,0	11,8	9,7	0,0242	0,0284	002
s. st.	126,8	22,0	18,2	0,0976	0,0966	004
s. st.	117,0	33,6	27,6	0,2146	0,2174	006
s. st.	106,3	46,5	38,4	0,3858	0,3860	008
s. st.	93,5	61,5	50,7	0,5988	0,6039	0010
s. schw.	103,2	62,8	51,8	0,6176	0,6266	$\bar{1}\bar{1}10$
st.	111,1	55,0	45,4	0,5070	0,5119	$\bar{1}\bar{1}9$
st.	118,5	47,9	39,5	0,4046	0,4092	$\bar{1}\bar{1}8$
st.	126,0	41,2	34,0	0,3127	0,3186	$\bar{1}\bar{1}7$
st.	133,5	35,1	29,0	0,2350	0,2401	$\bar{1}\bar{1}6$
schw.	141,1	29,7	24,5	0,1720	0,1737	$\bar{1}\bar{1}5$
st.	150,5	24,2	20,0	0,1170	0,1193	$\bar{1}\bar{1}4$
st.	161,9	19,5	16,1	0,0769	0,0771	$\bar{1}\bar{1}3$
s. st	176,3	15,3	12,6	0,0476	0,0469	$\bar{1}\bar{1}2$
schw.	135,0	46,4	38,3	0,3841	0,3868	$\bar{2}\bar{2}7$
st.	153,0	35,5	29,3	0,2395	0,2418	$\bar{2}\bar{2}5$
s. st.	174,0	27,2	22,4	0,1452	0,1452	$\bar{2}\bar{2}3$
schw.	147,7	49,0	40,4	0,4201	0,4218	$\bar{3}\bar{3}6$
s. st.	166,0	40,5	33,4	0,3030	0,3010	$\bar{3}\bar{3}4$
schw.	110,0	76,9	63,4	0,7995	0,8083	$\bar{3}\bar{3}10$

Intensität	η	ξ	$\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{gem.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l
schw.	128,0	72,2	59,6	0,7439	0,7498	$\bar{4}\bar{4}8$
schw.	137,5	65,5	54,0	0,6545	0,6591	$\bar{4}\bar{4}7$
s. schw.	146,5	60,0	49,5	0,5782	0,5808	$\bar{4}\bar{4}6$
st.	155,0	55,5	45,8	0,5140	0,5143	$\bar{4}\bar{4}5$
st.	163,5	52,0	42,9	0,4634	0,4600	$\bar{4}\bar{4}4$
st.	171,9	49,1	40,5	0,4218	0,4177	$\bar{4}\bar{4}3$
schw.	167,0	62,7	51,7	0,6159	0,6222	$\bar{5}\bar{5}3$

Zur Vermessung der beiden rechtwinkligen Koordinaten jedes Schwärzungsfleckes auf den Goniometeraufnahmen und gleichzeitig zur Bestimmung der integralen Schwärzungsintensität wurde ein einfaches Photometer verbunden mit einem Meßtisch gebaut[14]), das im Folgenden beschrieben ist. (Vergl. Abb. 5, 6, 7).

Der Film wird in einem Rahmen 1 (18×24) eingespannt welcher auf je zwei parallelen Rundschienen 2 und 3 in zwei aufeinander senkrechten Richtungen verschiebbar ist. Die Verschiebungen können auf zwei Skalen 4 und 5 mit Hilfe von 2 Nonien 6 und 7 gemessen werden; zwei Mikrometerschrauben 8 und 9 ermöglichen feine Verschiebungen. Zur Einstellung werden die Flecke etwa 10—15fach vergrößert auf einem kleinen Schirm mit Kreuzmarke abgebildet, der sich in einer Kapsel 10 am unteren Ende des Tubus 11 befindet und in Abb. 6 für sich zu sehen ist. Beleuchtungseinrichtung 12 oberhalb des Filmes, Tubus 11 unterhalb des Filmes mit Mikroskop-Objektiv und Schirm sind schematisch in Abb. 7 gezeichnet. Nach Einstellung der Mitte des Schwärzungsbildes auf die Marke werden die beiden Kordinaten abgelesen und dann der Schirm mittels des Schiebers 13 zur Seite geschoben. Dadurch fällt das vergrößerte Bild auf eine Sperrschicht-Photozelle, deren Strom ohne Verstärkung mittels eines einfachen Spiegelgalvanometers [15]) gemessen werden kann. Die

[14]) Es wurde in sehr sauberer und exakter Ausführung angefertigt durch den Mechanikermeister Josef Wendel im physikalischen Institut der Universität Würzburg. Herrn Prof. Dr. F. Harms sei für die Überlassung der Werkstatt des Instituts, sowie für wertvolle Ratschläge bei den Vorversuchen ganz besonders gedankt.

[15]) Die Empfindlichkeit des kleinen Spiegelgalvanometers „Mirravi" der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt ist völlig ausreichend.

Differenz der Galvanometerausschläge, wenn einmal ein Schwärzungsfleck und sodann ein gleich großes Stück des Schleiers neben dem Fleck auf der Photozelle abgebildet wird, gibt ein Maß für die Schwärzung. Zur Eichung dienen Schwärzungsmarken, die sich bei dem einfachen Schwärzungsgesetz durch Röntgenstrahlen (Schwarzschildexponent = 1) leicht durch stufenweise Variation der Belichtungzeit, bei konstant gehaltenen Betriebsdaten der Röntgenröhre, herstellen lassen. Je nach der Dichte der zu messenden Filme und der Größe der Schwärzungsflecke kann die Größe des Bildfensters 14 durch die vier Blendenschieber 15 und 16 verschieden groß gewählt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Intensitätsmessungen ist sehr gut, die Genauigkeit ausreichend für die Erfordernisse der Kristallstrukturbestimmung. Die gemessenen Werte sind natürlich nur relativ, der Anschluß an die absoluten Intensitäten, ist, wie bei allen derartigen Messungen, so zu finden, daß man einige Reflexe mittels Jonisierungskamera direkt vermißt [16]).

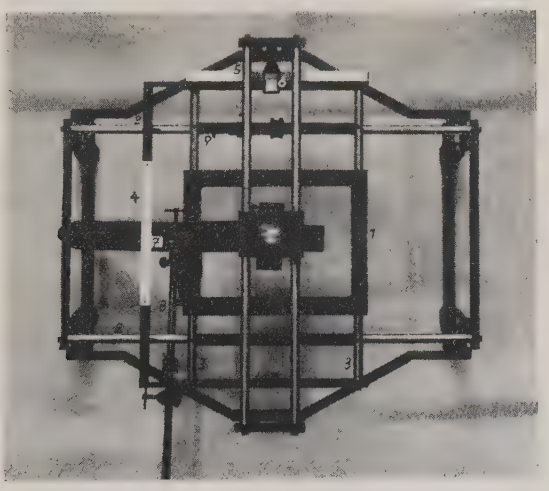


Abbildung V.
Ansicht des Photometers von oben.

[16]) Vergl. W. L. Bragg und J. West, Ztschr. f. Kristallographie **69** 123 1929.

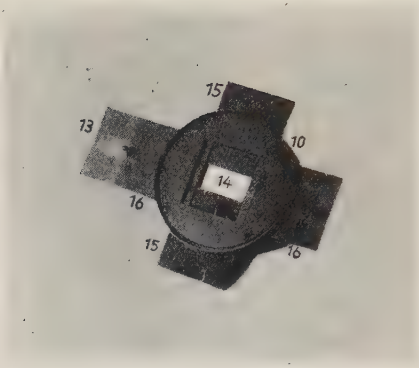


Abbildung VI.
Ansicht der Kapsel am unteren Ende des Tubus mit den vier Blendenschiebern.

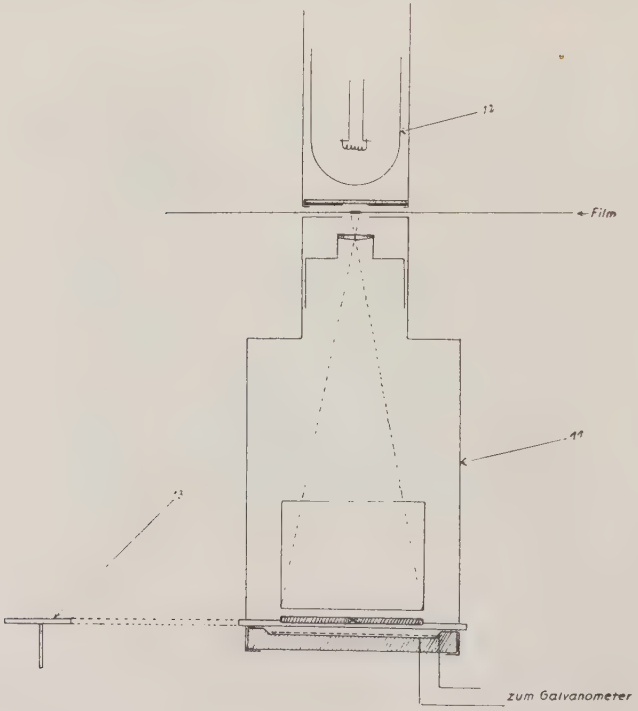
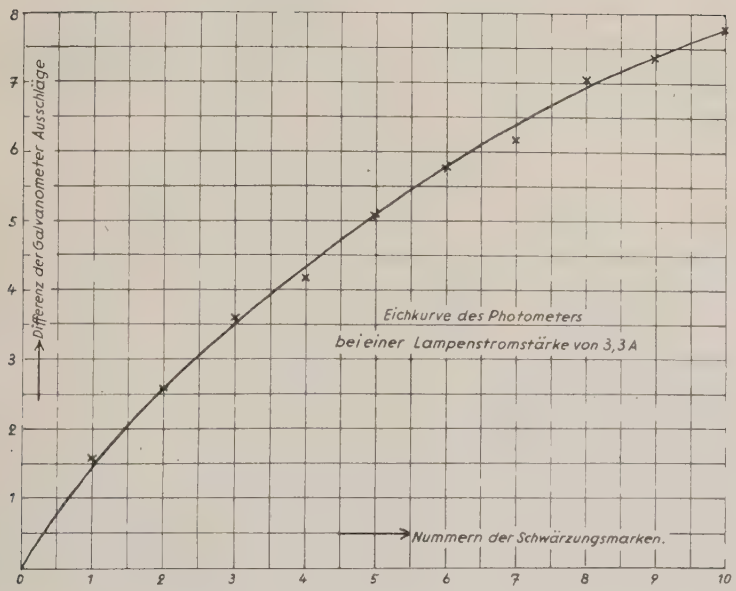


Abbildung VII.



Der Indizierung der Weissenberg-Aufnahmen liegt die quadratische Form für das hexagonale System zugrunde:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[4/3\,(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2}\,\lambda^2\right]$$

Unter Benutzung der Werte $\lambda = 1{,}539$, $a = 10{,}21$ Å [17]) $c = 9{,}89$ Å ergibt sich:

$$\sin^2 \vartheta = 0{,}005677\ \left[4/3\,(h^2 + k^2 + hk) + 1{,}0638\,\lambda^2\right]$$

Zur Vereinfachung haben wir in den Tabellen V, VI und VII nur drei Indizes hkl angegeben, statt der bei hexagonalen Kristallen üblichen vier hkil. Da $i = -(h + k)$ kann dieser vierte Index leicht ergänzt werden.

---

[17]) Dieser Wert wurde der größeren Genauigkeit wegen nicht aus der Schichtlinienvermessung sondern aus der Weissenberg-Aufnahme um [0001] entnommen.

III. Auswertung der Messungen.

1) Kristallsystem und Kristallklasse.

Wie die oben angeführte goniometrische Vermessung sowie die Weissenberg-Aufnahmen zeigen, gehören die Kristalle zum hexagonalen oder trigonalen System. Durch die Laue-Symmetrie C_{6h} [18]) scheiden die Klassen

$$D_{3h},\ C_{6v},\ D_6,\ D_{6h};\ \underline{C_3,\ C_{3i},\ C_{3v},\ D_3,\ D_{3d}}$$

aus. Der Ausschluß der 5 rhomboedrischen Untergruppen, die unterstrichen sind, läßt sich dadurch sicherstellen daß die Rhomboederbedingung

$$\left.\begin{aligned} h - k + l &= 3n \\ k - h + l &= 3n \end{aligned}\right\} \quad n = 0,1,2,3,4 \ldots$$

wie die unten folgende Statistik reflektierender Netzebenen zeigt nicht erfüllt ist.

Es verbleiben somit die Klassen C_{3h}, C_6, und C_{6h}, zwischen denen die Laue-Symmetrie allein keine Unterscheidung gestattet.

Durch Musterung eines zahlreichen Kristallmaterials ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte daß die Symmetrie niedriger als C_{6h} ist. Insbesondere fehlt jedes Anzeichen für das Vorliegen einer nur dreizähligen Achse. Außerdem ist (nach einer frdl. Mitteilung von Prof. Dr. J. Valeton) die Kristallklasse C_{3h} außerordentlich selten. Die Korrossionsfiguren (vergl. Abb. I S. 9) stehen im Einklang mit C_{6h}. Das oben festgestellte Fehlen von Piezoelektrizität ist ebenfalls nur mit C_{3h} vereinbar. Es kann daher mit großer Sicherheit C_{6h} als Kristallklasse angenommen werden.

2) Molekülzahl in der Elementarzelle.

Die Elementarzelle mit den röntgenographisch gemessenen Werten $a = 10{,}21$ Å, $c = 9{,}89$ Å hat das Volumen:

$$V = a^2 \cdot c \cdot \sin 60^\circ = 891{,}5\ 10^{-24}\ \text{ccm}.$$

Die Zahl der in diesem Volumen enthaltenen Moleküle berechnet sich unter Benutzung der zu $d = 1{,}153$ gemessenen Dichte zu:

---

[18]) Vergl. die sehr klare schematische Darstellung bei R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin (Verlag Springer) 1927, Seite 215.

$$n = \frac{V\,d\,N}{M} = \frac{891{,}5\ 10^{-24}\ 1{,}153\ 6{,}06\ 10^{23}}{105}$$

$$= 5{,}93 \approx 6.$$

Es bedeutet hierbei:

d = Dichte der Substanz
N = Loschmidt'sche Zahl
M = Molekulargewicht der Substanz.

3) Raumgruppendiskussion.

Wie oben unter III 1) dargelegt, kann C_{6h} mit großer Wahrscheinlichkeit als vorliegende Kristallklasse angesehen werden. Da C_{3h} jedoch nicht mit voller Strenge ausgeschlossen werden kann, haben wir C_{3h} mitdiskutiert. Wie die Auslöschungstabellen [19]) erkennen lassen hat die einzige Raumgruppe der Klasse C_{3h} keinerlei raumgruppenmäßig bedingte Auslöschungen. Unsere Statistik (vergl. Tabelle VIII) sowie die Weissenberg-Aufnahmen zeigen jedoch mit aller Deutlichkeit daß [000l] für ungerades l ausgelöscht ist. Dasselbe Kriterium erlaubt die Unterscheidung zwischen den beiden Gruppen der Klasse C_{6h} zugunsten von C^{2}_{6h}. Diese Raumgruppe ist daher als die richtige anzunehmen.

[19]) K. Herrmann, Ztschr. f. Kristallographie **68** 288 1928.
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935, Seite 266.

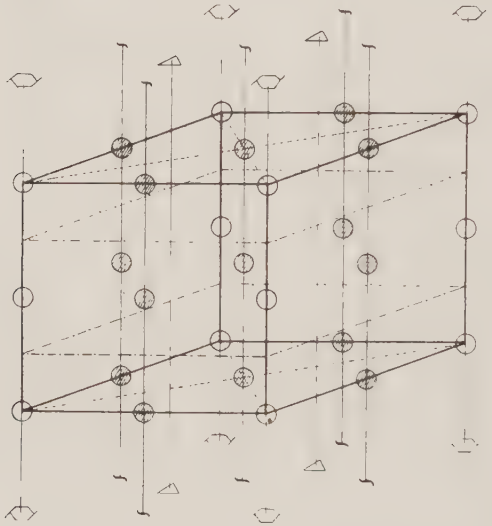
Tabelle VIII. Statistik der reflektierenden Netzebenen.

h00		0k0		00 *l*	0k *l*				h0 *l*			
u00	g00	0u0	0g0	00u 00g	0uu	0ug	0gu	0gg	u0u	u0g	g0u	g0g
100	200	010	020	002	017	016	027	022	101		201	
300	400	030	040	004	013	014	025	$02\bar{2}$	301			
500	600	050	060	006	011	012	023	044				
		070		008	$01\bar{1}$	$01\bar{2}$	021	$04\bar{4}$				
				0010	$01\bar{3}$	$01\bar{4}$	$02\bar{1}$	064				
					$01\bar{7}$	034	$02\bar{3}$	062				
					039	032	$02\bar{5}$	$06\bar{2}$				
					035	$03\bar{2}$	$02\bar{7}$	$06\bar{4}$				
					031	054	045	084				
					$03\bar{1}$	052	041					
					$03\bar{5}$	$05\bar{2}$	$04\bar{1}$					
					$03\bar{9}$	$05\bar{4}$	067					
					051	074	065					
					$05\bar{1}$	072	061					
					$05\bar{5}$	$07\bar{4}$	$06\bar{1}$					
					071		$06\bar{5}$					
					$07\bar{1}$		0101					

hk0				hk *l*							
uu0	ug0	gu0	gg0	uuu	uug	ugu	ugg	guu	gug	ggu	ggg
550	$\bar{3}20$	$\bar{4}30$	440	551	552	$\bar{3}21$		211		$\bar{4}\bar{4}1$	$\bar{4}\bar{4}2$
330	$\bar{5}20$	$\bar{6}30$	220	$\bar{5}\bar{5}1$	334	$\bar{1}21$		411		441	442
110	$\bar{7}20$	810	$\bar{4}20$	553	336	$\bar{5}41$		$\bar{2}11$		443	446
$\bar{5}30$	$\bar{1}\bar{1}20$	410	420	$\bar{3}\bar{3}1$	3310	$\bar{1}41$		$\bar{4}31$		445	448
$\bar{7}30$	$\bar{1}20$	210	$\bar{2}20$	$\bar{1}\bar{1}1$	114	141		$\bar{4}51$		447	$\bar{2}\bar{2}2$
$\bar{9}30$	$\bar{1}40$	230	$\bar{2}40$	331	112			231		$\bar{2}\bar{2}1$	222
$\bar{1}10$	520	$\bar{2}30$	$\bar{4}40$	111	116					221	$\bar{4}\bar{4}8$
$\bar{1}30$	320	650	$\bar{6}40$	113	118					223	$\bar{4}\bar{4}6$
$\bar{1}50$	120	250	$\bar{8}40$	115	1110					225	$\bar{4}\bar{4}4$
$\bar{1}70$	$\bar{1}20$	$\bar{2}50$	$\bar{2}60$	117	$\bar{1}\bar{1}10$					227	
710	340	$\bar{4}50$	$\bar{4}60$	119	$\bar{1}\bar{1}8$					$\bar{2}\bar{2}7$	
510	140	$\bar{6}50$	$\bar{6}60$	$\bar{1}\bar{1}9$	$\bar{1}\bar{1}6$					$\bar{2}\bar{2}5$	
310	$\bar{3}40$	$\bar{8}50$	$\bar{4}80$	$\bar{1}\bar{1}7$	$\bar{1}\bar{1}4$					$\bar{2}\bar{2}3$	
$\bar{1}10$	$\bar{5}40$	$\bar{2}70$		$\bar{1}\bar{1}3$	$\bar{3}\bar{3}6$					$\bar{4}\bar{4}7$	
730	360	$\bar{4}70$		$\bar{1}\bar{1}5$	$\bar{1}\bar{1}2$					$\bar{4}\bar{4}5$	
130	160	$\bar{6}70$		$\bar{5}\bar{5}3$	$\bar{3}\bar{3}4$					$\bar{4}\bar{4}3$	
$\bar{3}30$	$\bar{1}60$	$\bar{8}70$		311	$\bar{3}\bar{3}10$					$\bar{4}21$	
$\bar{3}50$	$\bar{3}60$	$\bar{1}\bar{0}70$		$\bar{1}11$	$\bar{5}\bar{5}2$					$\bar{2}21$	
$\bar{5}50$	$\bar{1}80$	290		$\bar{5}11$						$\bar{2}41$	
$\bar{7}50$	$\bar{3}80$	$\bar{6}90$		331							
$\bar{1}\bar{1}50$	$\bar{3}100$	$\bar{8}90$		$\bar{1}31$							
$\bar{1}\bar{1}30$	$\bar{5}100$										
$\bar{5}70$											
$\bar{1}90$											
$\bar{5}110$											

4) Diskussion der Lokalisierungsmöglichkeiten in der Raumgruppe C^2_{3h}.

Die Symmetrieelemente für eine Elementarzelle der Raumgruppe C^2_{3h} sind in Abb. 8 dargestellt. In dieser Gruppe sind



Zeichenerklärung:

= sechszählige Schraubenachse

= zweizählige Schraubenachse

= dreizählige Drehachse

= Symmetrie-Zentren

Abbildung VIII.
Symmetrieelemente der Raumgruppe C^2_{3h}

6 Moleküle Methylcyanoform unterzubringen. Gebraucht werden hiefür eine sechszählige Lage für die 6 Zentral-C-Atome, eine weitere sechszählige Lage für 6 CH_3-Gruppen, je eine 18-zählige Lage für die C- und N-Atome der CN-Gruppen.

Nach zunehmenden Freiheitsgraden geordnet gibt es in C^2_{3h} die folgenden Punktlagen:

a) Lagen ohne Freiheitsgrad:

Eine sechszählige Lage mit der Eigensymmetrie C_i, d. h. die Punkte liegen in den Symmetriezentren; Abb. 9 zeigt diese Punkt-

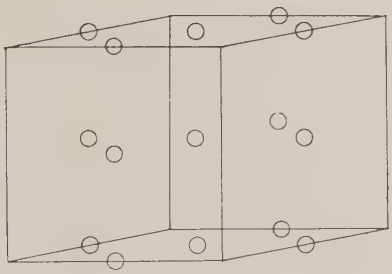


Abbildung IX.
Punktlage mit der Eigensymmetrie C_i

lage. Wie man leicht einsieht, ist weder für das zentrale C-Atom noch für das der CH_3-Gruppe diese Lage möglich, denn der Rest C-$(CN)_3$ kann ebensowenig wie die CH_3-Gruppe ein Symmetrie-Zentrum besitzen.

Ferner gibt es eine zweizählige Lage mit der Eigensymmetrie C_{3i}, siehe Abbildung X.

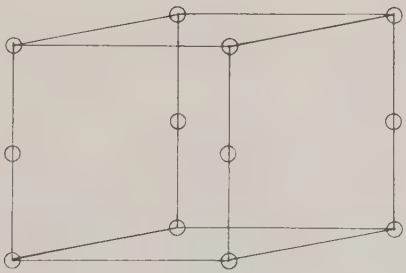


Abbildung X.
Punktlage mit der Eigensymmetrie C_{3i}

Ebenfalls zweizählig ist eine dreimal vorkommende Lage mit der Eigensymmetrie C_{3h}, wie sie in Abb. 11 dargestellt ist. Die drei Möglichkeiten sind unterschieden durch angezogene, punktierte

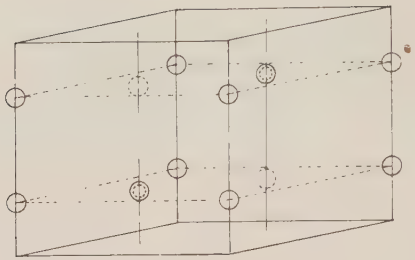


Abbildung XI.
Punktlagen mit der Eigensymmetrie C_{3h}

und ausgezogen-punktierte Kreise. Von diesen zweizähligen Lagen müßten wir je 3 kombinieren um die erforderliche Sechszahl zu erhalten. Bei dieser Kombination scheiden die Lagen mit der Eigensymmetrie C_{3i} aus, weil keine der Gruppen unseres Moleküls diese Symmetrie besitzen kann. Die Eigensymmetrie C_{3h} würde verlangen daß bei der CH_3-Gruppe die drei H-Atome mit dem zentralen C-Atom, bei der $C-(CN)_3$-Gruppe dieses C-Atom und die drei CN-Gruppen jeweils in einer Ebene liegen. Läßt man diese starke Deformation des dem Chemiker vertrauten Tetraeders zu, so könnte man in dieser Lage aber nur eine der in der Sechszahl vorkommenden Gruppen lokalisieren (entweder die CH_3- o d e r die $C-(CN)_3$-Gruppe), für die anderen muß eine neue Möglichkeit gesucht werden. Wir werden auf diese Frage weiter unten noch eingehen.

b) L a g e n m i t e i n e m F r e i h e i t s g r a d :

Hier gibt es zwei vierzählige mit der Eigensymmetrie C_3. Vergleiche Abb. 12 wo die beiden Möglichkeiten durch ausgezogene bezw. punktierte Kreise gekennzeichnet sind. Man würde von vorneherein erwarten, daß gerade die Besetzung dieser Lagen in Frage kommt, denn die Eigensymmetrie C_3 ist diejenige, welche man sowohl bei der CH_3-Gruppe als auch bei der $C-(CN)_3$-Gruppe am ehesten erwarten würde. Da diese Lage jedoch nur vierzählig ist, kommt sie nur in Kombination mit einer der zweizähligen Lagen in Frage. Als solche kommen Lagen mit der Eigensymmetrie C_{3i} und C_{3h} in Betracht. C_{3i} lehnten wir oben schon ab wegen der Unmöglichkeit eine der Gruppen unseres Moleküls mit dieser Symmetrie aufzubauen. C_{3h} wäre bei Zulassung der oben unter a) besprochenen Deformation möglich. Die

Unterbringung von vier Molekülen in der einen Lage mit der Eigensymmetrie C_3 (ausgezogene Kreise in der Abb. 12) würde verlangen, daß das C-Atom der CH_3- wie auch das zentrale der $C-(CN)_3$-Gruppe auf den hexagonalen Schraubenachsen (c-Achsen) „aufgefädelt" werden. Bei dem Durchmesser des C-Atoms von 1,54 Å wäre bei engster Packung allein für diese 8 C-Atome eine Länge von mindestens 11,32 Å erforderlich. Unsere c-Achse dagegen wurde nur zu 9,89 Å gemessen. Damit ist diese Anordnung also ausgeschlossen. Die zweite Möglichkeit (punktierte Kreise in Abb. 12) verlegt die Moleküle auf die dreizähligen Achsen im Innern der Elementarzelle. Hier könnte man vier Moleküle Methylcyanoform unterbringen, jedoch scheitert man bei dem Versuch die zwei noch fehlenden in einer der zweizähligen Lagen hinzuzufügen. Wie man aus der Abb. 11 sieht würden in diesen beiden Molekülen die C-Atome der CH_3- und der $C-(CN)_3$-Gruppe entweder 5 oder sogar 6 Å auseinander liegen müssen, was chemisch nicht denkbar ist.

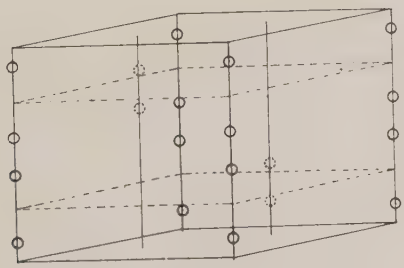


Abbildung XII.
Punktlagen mit der Eigensymmetrie C_3.

c) Lagen mit zwei Freiheitsgraden:

Vorhanden ist eine sechszählige Lage mit der Eigensymmetrie C_s (siehe Abb. 13). Die Sechszähligkeit der Lage entspricht den Erfordernissen hinsichtlich der Zahl der in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle. Ferner kann sowohl die Gruppe $C-(CN)_3$ als auch die CH_3-Gruppe und somit das ganze Molekül die Symmetrie C_s besitzen, wenn man das klassische Tetraedermodell für die vier Valenzen des C zugrundelegt und den N mit seinen drei

Valenzen als dreiseitige Pyramide darstellt, wie dies besonders exakt im Falle des Hexamethylentetramins [20]) ermittelt worden ist.

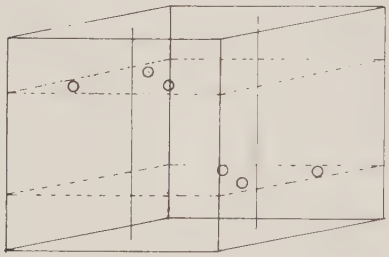


Abbildung XIII.
Punktlage mit der Eigensymmetrie C_s

Ein maßstäbliches Modell eines Moleküls Methylcyanoform mit dieser Konfiguration I, die der Symmetrie C_s entspricht, zeigt Abbildung 14 [21]).

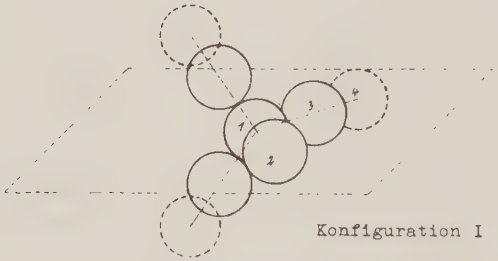
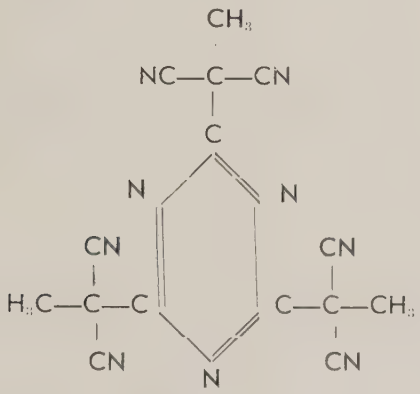


Abbildung XIV.
Klassisches Modell des Methylcyanoform.

Wie man aus der Abbildung 13 ersieht werden je drei von den sechszähligen Lagen durch die dreizählige Achse zu einer Gruppe zusammengefaßt, und es ist denkbar, daß diese Gruppie-

[20]) R. G. Dickinson und A. L. Raymond, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** 22 1923.
H. W. Gonell und H. Mark, Ztschr. f. phys. Chemie **107** 181 1923.
[21]) Die Atome 1 2, 3, 4, liegen in der Symmetrieebene. Atomradien und Atomabstände nach Linus Pauling, Proceed. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 18 293/7, 498/9 1932.

rung bereits im Molekül vorgebildet und das Methylcyanoform dreifach polymer ist. Derartige Polymere sind in der Klasse der Cyanverbindungen gut bekannt und häufig. Es könnte also ein symmetrischer Triazinring vorliegen und die Verbindung als Tri-(αα dicyanäthyl)-kyanidin aufzufassen sein von der Struktur:



Diese Konfiguration besitzt, wie man leicht einsieht, die erforderliche Symmetrie C_s (Symmetrieebene ist die Papierebene). Eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äther ergab jedoch das einfache Molekulargewicht und schließt daher die Ringform aus, wenn man nicht annehmen will, daß der im Kristall vorhandene Ring beim Auflösen und Erwärmen auf 36 Grad gesprengt wird, was bei der Beständigkeit solcher Ringe nicht wahrscheinlich ist.

Bei dem Versuch, drei Moleküle mit der in Abb. 14 gezeichneten Konfiguration in der halben Elementarzelle in einer Ebene unterzubringen, ergeben sich einige Schwierigkeiten wegen des großen Raumbedarfes des einzelnen Moleküls. Überlegungen, unter Beibehaltung der Symmetrie C_s eine Konfiguration zu finden, die sich den gegebenen Raumverhältnissen besser einfügt, führten zur Formulierung des Methylcyanoforms als Ketimin:

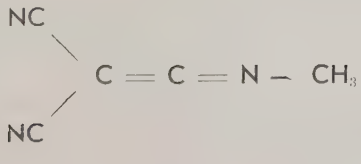


Abbildung 15 zeigt ein derartiges Modell (Konfiguration II) mit den richtigen Größenverhältnissen. Außer durch den geringen Raumbedarf wird diese Konfiguration auch dadurch nahe gelegt, daß es in der vorliegenden Raumgruppe C^{2}_{6h} keine Möglichkeit gibt die 18 Cyangruppen unserer 6 Moleküle in gleichwertigen Lagen unterzubringen; die höchstzählige allgemeine Lage ist nur zwölfzählig. Besetzt man sie mit 12 CN-Gruppen, so müssen die übrigen sechs anderweitig untergebracht werden, können also eine andere Symmetrie und somit eine andere Konfiguration besitzen, wie dies bei der Ketiminformulierung je auch der Fall ist.

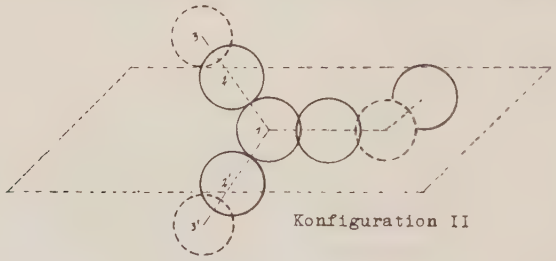


Abbildung XV.
Modell des Methylcyanoform (Ketiminform).

Allerdings besteht kein Zwang, so zu folgern, denn auch Konfiguration I (Abb. 14) genügt den Symmetriebedingungen von C^{2}_{6h} Jedoch erscheint es plausibler, der Notwendigkeit einer Unterteilung der CN-Gruppen in zwei hinsichtlich der Symmetrie verschiedene Gruppen zu 12 und 6 dadurch Rechnung zu tragen, daß diese beiden Gruppne auch konfigurativ verschieden sind, (Konfiguration II, Abb. 15), nicht nur verschieden liegen wie in dem Modell in Abbildung 14, Konfiguration I.

Die so lediglich durch kristallgeometrische Betrachtungen nahe gelegte Ketimin-Konfiguration erfordert auch ihre chemische Bestätigung. Als solche kann die chemische Reaktionsfähigkeit der Verbindung, die schon in der Kälte hydrolysiert wird, aufgefaßt werden, ferner die leichte Angreifbarkeit durch $KMnO_4$, das, auch in Aceton gelöst, Methylcyanoform in der Kälte momentan reduziert. Der Nachweis der an N gebundenen CH_3-Gruppe, ein Charakteristikum der Konfiguration II, durch eine Farbreaktion mit Tetrachlorchinon [22]) war nicht eindeutig. Der Versuch die

[22]) H. Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, Verlag Springer-Berlin 1933, Seite 174.

Methimingruppe quantitativ nach der Methode von Pregl-Friedrich[23]) zu bestimmen, verlief ebenfalls negativ. Da jedoch die Ketiminformulierung kristallgeometrisch außerordentlich wahrscheinlich gemacht wird, mußte dieser Widerspruch in den chemischen Befunden ein scheinbarer sein. Tatsächlich ließ sich nach dem Behandeln mit Alkali durch die Isonitrilreaktion ein primäres Amin deutlich nachweisen, das nach Lage der Dinge nur Methylamin sein kann. Daraufhin wurde die Methylimidbestimmung zur Kontrolle mit reinem Methylamin wiederholt, und es ergab sich dabei, daß das freie $H_3C\text{-}NH_3J$ äußerst stabil ist und erst CH_3J abspaltet, wenn die Temperatur über 360 Grad gesteigert und längere Zeit so hoch gehalten wird.

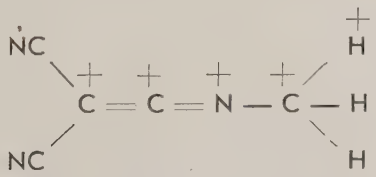
5) Strukturvorschlag.

Es wird nach diesen Versuchen die Ketiminkonfiuration II angenommen und folgende Anordnung im Kristall vorgeschlagen:

Die sechs Molekülschwerpunkte besetzen die sechszählige Lage mit der Eigensymmetrie C_s (Abb. 13), deren Koordinaten lauten:

$$x,y,1/4;\ \bar{y},x\text{-}y,1/4;\ y\text{-}x,\bar{x},1/4;$$
$$x,\bar{y},3/4;\ y,y\text{-}x,3/4;\ x\text{-}y,x,3/4;$$

Je drei Moleküle werden durch die trigonale Drehachse zusammengefaßt und diese beiden Gruppen durch die Schraubenachsen miteinander verknüpft. In den beiden Symmetrieebenen liegen die mit einem + bezeichneten 5 Atome:



Zu ihrer Festlegung wäre pro Atom je ein Paar Parameterwerte (x,y,) zu bestimmen; die übrigen C-, N- und H-Atome liegen in der allgemeinen zwölfzähligen Lage; jedes von ihnen erfordert zu seiner geometrischen Beschreibung eine Gruppe von drei Koordinaten x,y,z. Die Struktur enthält also 19 Parameter, deren voll-

[23]) F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse 4. Aufl. 1935, Seite 226.

6

ständige Bestimmung wegen der zahlreichen Möglichkeiten aussichtslos ist. Dagegen konnte versucht werden, durch Vergleich der Intensitäten von Reflexen 000*l* die vorgeschlagene Anordnung inden beiden Symmetrie e b e n e n zu bestätigen und wenigstens die z-Parameter der eben nicht mit einem + versehenen C- und N-Atome festzulegen.

6) Parameterbestimmung und Überprüfung der vorgeschlagenen Struktur durch Intensitätsberechnung.

Der Strukturfaktor für C^2_{6h} lautet [24]):

$$A = 4 \cos 2\pi (lz - l/4) [\cos 2\pi (hx + ky + l/4) + \cos 2\pi (kx + iy + l/4) + \cos 2\pi (ix + hy + l/4)]$$

$B = 0$ (wegen der Symmetriezentren)

und vereinfacht sich für die Ebenen 000*l* zu dem Ausdruck:

$$A = 12 \cos 2\pi (lz - l/4) \cdot \cos 2\pi l/4.$$

Für ungerade *l* wird der letzte Faktor und somit der ganze Ausdruck = 0 (raumgruppenmäßig bedingte Auslöschung in C^2_{6h}). Für gerade wird das Glied $\cos 2\pi l/4 = \pm 1$. Für jedes der Atome in der sechszähligen Lage mit der Eigensymmetrie C_s wird der Ausdruck $(lz - l/4) = 0$ weil für diese Atome $z = 1/4$ ist und somit die gesuchte Amplitude $A = \pm 12$. Für die zwölfzählige Lage bleibt als einziger Parameter z übrig, und es soll daher versucht werden diesen z-Wert aus den Intensitäten für 0002 bis 00010 zu berechnen. Die Grenzen für die z-Werte können so angenommen werden, daß man den Tetraederwinkel (Winkel 3,2,1, 2',3' in Abb. 15) von 60 Grad, wo sich die beiden C-Atome 2,2' gerade in der Symmetrieebene berühren, bis zu 180 Grad, wo die Atome 3,2,1,2',3' in einer auf der Symmetrieebene senkrechten Geraden stehen, verändert. Wie aus der Abb. 15 ersichtlich, entsprechen dieser Winkeländerung für die C-Atome 2 und 2' die Grenzwerte von $z = 0{,}07785$ und 0,1557, für die N-Atome 3 und 3' die Grenzwerte von $z' = 0{,}1364$ und 0,2729. Die Gesamtintensität berechnet sich aus den Amplituden A zu:

$$I = P \cdot (\Sigma F \cdot A)^2$$

wobei bedeuten:

---

[24]) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II Seite 273, Berlin 1935.

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} =$$ Polarisations- Lorenzfaktor.

F = Atomformfaktor [25])

A = Strukturamplitude

$\Sigma F \cdot A$ ist über alle Atome zu nehmen, mit Ausnahme der H-Atome, deren Streuungsvermögen zu vernachlässigen ist.

Die auf diese Weise berechneten Intensitäten in Abhängigkeit von z bezw. vom „Tetraederwinkel" sind in Abb. 16 aufgetragen. Die Vermessung der Intensität von 00010, 0008 und 0006 mit dem oben beschriebenen Photometer ergab die relativen Intensitäten 1,75, 2,50 und 3,70, d. h. das Intensitätsverhältnis 00010:0008: 0006 = 1,0:1,43:2,13. Die Werte für 0004 und 0002 liegen außerhalb des Bereiches unserer Eichkurve und wahrscheinlich außerhalb

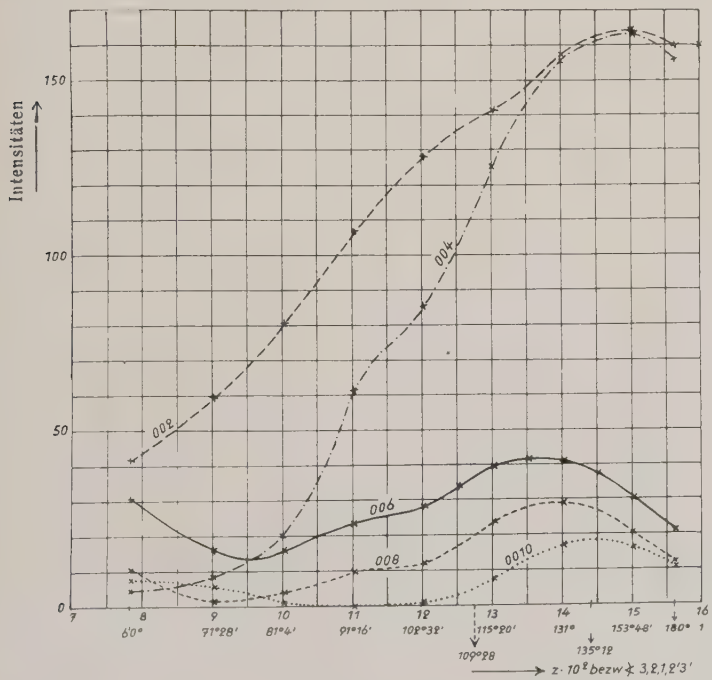
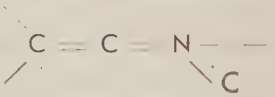


Abbildung XVI.

Intensitäten von 0002, 0004, 0006, 0008 und 00010 in Abhängigkeit von z bezw. vom „Tetraederwinkel".

[25]) R. W. James und G. W. Brindley, Ztschr. f. Krist. 78 463 1931.

des Gültigkeitsbereiches des einfachen Schwärzungsgesetzes für Röntgenstrahlen. Wir benutzten von diesen beiden Reflexen nur die Tatsache daß ihre Intensitäten sehr hoch sind. Gemessenes und berechnetes Intensitätsverhältnis stimmen überein bei einem Wert für z = 0,144 oder einem Winkel von 135° 12′ zwischen den Atomen. An dieser Stelle sind, wie man aus der Abbildung 16 ersieht, auch die Intensitäten von 0002 und 0004 sehr nahe an ihrem maximalen Wert, im Einklang mit dem experimentellen Befund.

Dieses Ergebnis der Intensitätsberechnung zeigt gleichzeitig daß die Lokalisierung des Molekülrestes  in den beiden Symmetrieebenen richtig ist, und ergibt eine nochmalige Bestätigung der Molekülsymmetrie C_s. Über die Ursachen der beträchtlichen Spreizung des „Tetraederwinkels" könnte man einigermaßen sichere Aussagen erst machen wenn die Verteilung der Atome in den Symmetrieebenen (d. h. die x- und y-Parameter der einzelnen Atome) ebenfalls bekannt wären. Es wurden zu diesem Zwecke eine Reihe von Intensitätsberechnungen angestellt unter der speziellen Annahme, daß die Molekülachse (Pfeil in der oben stehenden Formel) parallel zur a-Achse in der Elementarzelle liegt, d. h. die y-Werte für alle Atome gleich sind, und lediglich die x-Werte variieren, also das ganze Molekül längs der a-Achse verschoben. Es ließ sich aber auf diese Weise keine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erzielen. Für alle anderen möglichen Lagen des Gesamtmoleküls ist die Zahl der Variablen so groß, daß die Rechnung aussichtslos erscheint. Die Zusammenfassung von drei Molekülen zu einem „Strukturbaustein" kann man sich vielleicht durch „Wasserstoffbindung"[26]) zustande gekommen denken. Es ist auffällig, daß auch hier wiederum die Symmetrie der einzelnen Gruppen geringer ist als die theoretisch mögliche Höchstsymmetrie. Zum Beispiel haben die CH_3-Gruppen nicht die Symmetrie C_3 oder C_{3v} sondern nur C_s. Es ist also ein H-Atom als in der Symmetrieebene liegend, vor den beiden andern ausgezeichnet, vielleicht das H-Atom das die „Wasserstoffbindung" betätigt. Die 12 CN-Gruppen besitzen nur die Symmetrie C_1, d. h. brauchen überhaupt keiner Symmetrieforderung zu genügen, obwohl auch bei ihnen die Symmetrie C_s zu erwarten gewesen wäre. Dieser Symmetrie-

[26]) Vergl. M. L. Huggins, Chem. Rev. **10** 452 1932.

verlust beim Eintritt eines organischen Moleküls in den Kristall scheint regelmäßig einzutreten; vergl. etwa Fr. Richter[27]). Ein Grund für diese auffallende Erscheinung kann vorläufig noch nicht angegeben werden.

Die Tatsache, daß sechs CN-Gruppen hinsichtlich ihrer Lage und Symmetrie vor den andern ausgezeichnet sind, führte uns auf die Annahme und dann auch chemische Bestätigung der Ketiminformel, die, wie wir nach Abschluß unserer Arbeit erfuhren, in einem ganz anderen Zusammenhang bei Verbindungen mit mehreren CN-Gruppen von F. Arndt, H. Scholz und E. Frobel[28]) diskutiert wird.

C. Zusammenfassung.

Es wurde versucht die Struktur des Methylcyanoforms zu bestimmen. Als Ergebnis dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, daß das Methylcyanoform dem hexagonalen System und zwar der Klasse C_{6h} angehört. Die Elementarzelle hat die Abmessungen c = 9,89 Å und a = 10,21 Å; hieraus und aus der zu 1,153 gemessenen Dichte ergibt sich die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle zu 6. Die Untersuchung auf Piezoelektrizität ergab im Verein mit den röntgenographischen Befunden die Zugehörigkeit zur Raumgruppe C^2_{6h}. Die verschiedenen Lokalisierungsmöglichkeiten in dieser Raumgruppe werden eingehend diskutiert, mit dem Ergebnis, daß die Moleküle die sechszählige Lage mit zwei Freiheitsgraden besetzen und die Eigensymmetrie C_s haben. Dadurch wird für das Methylcyanoform im Kristall die Ketiminform: $(NC)_2 = C = C = N - CH_3$ nahegelegt und dann auch durch chemische Untersuchungsbefunde bestätigt. Durch Intensitätsmessungen war es möglich, die beiden außerhalb der Symmetrieebenen liegenden CN-Gruppen nach ihrem z-Parameter festzulegen; damit ergibt sich der Winkel zwischen diesen beiden Gruppen zu etwa 135 Grad und somit eine beträchtliche Spreizung gegenüber dem normalen Tetraederwinkel. Der Veruch auch die x- und y-Koordinaten der einzelnen Atome in den Symmetrieebenen zu bestimmen, führte infolge der überaus zahlreichen Möglichkeiten zu keinem Resultat.

---

[27]) Recent Progresses in Sterochemistry, Chem. Rev. 10 365 1932.
[28]) Annalen der Chemie **521** 105 1935.

Lebenslauf.

Am 20. Juni 1908 wurde ich, Anton Brand, als Sohn des damaligen Gendarmerie-Sergeanten Friedrich Brand und seiner Ehefrau Anna, geb. Trost zu Würzburg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschulen zu Bütthard und Hettstadt trat ich am 1. September 1919 in das Alte Gymnasium zu Würzburg ein, das ich im Frühjahr 1928 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1928 immatrikulierte ich mich in Chemie an der Universität in Würzburg. Hier legte ich am 5. Mai 1931 den ersten Teil und am 9. März 1933 den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens mit Erfolg ab. Vom Sommersemester 1933 ab war ich bei Herrn Prof. Dr. L. Ebert mit einer Promotionsarbeit aus dem Gebiete der physikalischen Chemie beschäftigt. Nach der Berufung von Herrn Prof. Dr. L. Ebert an die Technische Hochschule Karlsruhe führte ich vom Wintersemester 1934/35 bis zum Wintersemester 1936/37 vorliegende Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. G. Wagner am Chemischen Institut in Würzburg aus.